

⑫ 公開特許公報(A) 平4-115457

⑤ Int. Cl.⁵H 01 M 4/02
10/40

識別記号

D
Z

庁内整理番号

8939-4K
8939-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)4月16日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 非水電解液2次電池

⑮ 特 願 平2-233512

⑯ 出 願 平2(1990)9月3日

⑰ 発 明 者	尾 崎 義 幸	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	江 田 信 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	守 田 彰 克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 小鍛治 明	外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

非水電解液2次電池

2. 特許請求の範囲

(1) リチウム含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水電解液2次電池において;

前記負極は易黒鉛化性の球状粒子からなる黒鉛質材料であることを特徴とする非水電解液2次電池。

(2) 上記黒鉛質材料は、フリュードコークス、ギルソナイトコークスなどの球状コークス、あるいはピッチの炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズから選ばれる少なくとも1つであり、これらに熱処理を施すことによって黒鉛化したものである特許請求の範囲第1項記載の非水電解液2次電池。

(3) 上記黒鉛質材料は、X線広角回折法による002面の面間隔(d002)が、3.42Å以下である特許請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解

液2次電池。

(4) 上記正極は、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、あるいはこれらのCoおよびMnの一部を他元素で置換した複合酸化物の中から選ばれる少なくとも1つである特許請求の範囲第1項記載の非水電解液2次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解液2次電池、詳しくは小形、軽量の新規な2次電池に関する。

従来の技術

近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小形、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する2次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水系2次電池、特にリチウム2次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

従来、リチウム2次電池の正極活物質には、二

酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどが用いられていた。これらの正極と、リチウム負極および有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた2次電池では充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や活物質と電解液の副反応といった課題が2次電池化への大きな障害となっている。更には、高率充放電特性や過放電特性においても満足するものが見い出されていない。また昨今、リチウム電池の安全性が厳しく指摘されており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系においては安全性の確保が非常に困難な状態にある。

一方、層状化合物のインターカレーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めており、古くから黒鉛層間化合物が2次電池の電極材料として用いられている。

特に、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- イオン等のアニオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は正極として用いられ、一方、 Li^+ 、 Na^+ 等のカチオンを取り

こんだ黒鉛層間化合物は負極として考えられている。しかしカチオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は極めて不安定であり、天然黒鉛や人造黒鉛を負極として用いた場合、通常は電池としての安定性に欠けると共に容量も低い。更には電解液の分解を伴うために、リチウム負極の代替となり得るものではなかった。

最近になって、各種炭化水素あるいは高分子材料を炭素化して得られた疑黒鉛材料のカチオンドープ体が負極として有効であり、利用率が比較的高く電池としての安定性に優れることが見いだされた。そしてこれを用いた小形、軽量の2次電池について盛んに研究が行われている。

一方、炭素材料を負極に用いることに伴い、正極活物質としては、より高電圧を有し、かつLiを含む化合物である LiCoO_2 や LiMn_2O_4 、あるいはこれらのCoおよびMnの一部を他元素、例えばFe、Co、Ni、Mnなどで置換した複合酸化物を用いることが提案されている。

発明が解決しようとする課題

目的としている。

課題を解決するための手段

これらの課題を解決するため本発明は、負極に球状コークスやメソカーボンマイクロビーズなど球状粒子からなる黒鉛材料を選択し、正極にリチウム含有複合酸化物を用いることによって、4V近い高電圧と高容量を有し、サイクル特性を向上させたものである。

一般に、化学的に黒鉛層間にインターカレートされ得るリチウムの量は、炭素6原子に対しリチウム1原子が挿入された第1ステージの黒鉛層間化合物 C_6Li が上限であると報告されており、その場合活物質は 372mAh/g の容量を持つことになる。上述のような疑黒鉛材料を用いた場合、黒鉛の層状構造が未発達であるためにインターカレートされ得るリチウム量は少なく、また充放電反応は金属リチウムに対して貴な電位(1.0V付近)で進行するために負極材料として適するものではなかった。

そこで本発明者らはより結晶化の進んだ黒鉛材

前述のようなある程度の乱層構造を有した疑黒鉛材料を負極材に用いた場合、リチウムの吸蔵および放出量を求めたところ、 $100\sim 150\text{mAh/g carbon}$ の容量しか得られず、また充放電に伴う炭素極の分極が大きくなる。

従って、例えば LiCoO_2 などの正極と組み合わせた場合、満足のいく容量、電圧を得ることは困難である。一方、高結晶性の黒鉛材料を負極材に用いた場合、充電時に黒鉛電極表面で電解液の分解によるガス発生が起こり、リチウムのインターカレーション反応は進みにくいことが報告されている。しかしコークスの高温焼成体などは、ガス発生は伴うものの比較的高容量($200\sim 250\text{mAh/g}$)を与えることが見いだされている。しかしながら充放電に伴い黒鉛のC軸方向の膨脹および収縮が大きいために成形体が膨潤し、元の形状を維持できなくなる。従って、サイクル特性に大きな問題があった。本発明は、上記のような従来の問題を解消し、高電圧、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解液2次電池を提供することを

料を負極材として選択し、その形状を検討することにより上述の問題点を解決した。その結果、負極黒鉛材には球状粒子からなる黒鉛材料が好ましく、フリュードコークス、ギルソナイトコークスなどの球状コークスあるいはピッチの炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズが使用できることがわかった。これらはいずれもその黒鉛化度が重要な因子であり、002面の面間隔 (d_{002}) が 3.42 \AA 以下がよく、更に好ましくは 3.40 \AA 以下である。おおむね 3.43 \AA 以上の疑黒鉛質の状態では他の疑黒鉛材料の場合と同様に容量が少なく、炭素極の分極が大きくなる。

一方、正極にはリチウムイオンを含む化合物である LiCoO_2 や LiMn_2O_4 、更には両者のCoあるいはMnの一部を他の元素、例えばCo, Mn, Fe, Ni, などで置換した複合酸化物が使用できる。上記複合酸化物は、例えばリチウムやコバルトの炭酸塩あるいは酸化物を原料として、目的組成に応じて混合、焼成することによ

て容易に得ることができる。勿論他の原料を用いた場合においても同様に合成できる。通常焼成温度は $650^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の間で設定される。

電解液、セパレータについては特に限定されるものではなく従来より公知のものが何れも使用できる。

作用

本発明による球状粒子からなる炭素材はいずれも高温で熱処理を施すことにより容易に黒鉛化するが元の球形の形状は維持しており、若干のクラックがみられる程度である。この球状であることが、黒鉛のC軸方向の膨脹および収縮に対して柔軟であり、初期に若干のガス発生は生じるものの可逆的にリチウムのインターカレーションおよびデインターカレーションを行うことができる。またこれらの反応は金属リチウムに対して $0.05 \sim 0.20 \text{ V}$ と非常に卑な電位で進行するために、高容量、高電圧を有し、サイクル特性に優れた2次電池を得ることが可能となる。

実施例

以下、実施例により本発明を詳しく述べる。

第1図に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において1は耐有機電解液性ステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回巻回されて収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引出されて電池ケース底部1に接続されている。7は絶縁リングで極板群の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極板、電解液等について詳しく説明する。

正極は Li_2CO_3 と CoCO_3 とを混合し、 900°C で10時間焼成し合成した LiCoO_2 の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルローズ水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ 0.03 mm のアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚

さ 0.19 mm 、幅 40 mm 、長さ 250 mm の極板とした。合剤重量は 5 g であった。

負極は 2800°C の熱処理を施したフリュードコークス ($d_{002} = 3.38 \text{ \AA}$) 100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルローズ水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ 0.02 mm の銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ 0.20 mm 、幅 40 mm 、長さ 260 mm の極板とした。合剤重量は 2.5 g であった。

そして正、負極板それぞれにリードを取りつけ、厚さ 0.025 mm 、幅 46 mm 、長さ 700 mm のポリプロピレン製のセパレータを介して巻回し、直径 13.8 mm 、高さ 50 mm の電池ケース内に収納した。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものをを用いた。

そしてこの電池を封口する前に充放電操作を行い、発生したガスを真空下で十分に脱気した後封口し、実施例の電池とした。

比較例 1

負極に1200℃で熱処理を施したフリュードコークス ($d_{002}=3.55\text{\AA}$) を用いた以外は全く実施例の電池と同一条件で構成を行い、比較例 1 の電池とした。

比較例 2

負極に2800℃で熱処理を施したニードルコークス ($d_{002}=3.37\text{\AA}$) を用いた以外は全く実施例の電池と同一条件で構成を行い、比較例 2 の電池とした。

比較例 3

負極にリン状の天然黒鉛 ($d_{002}=3.36\text{\AA}$) を用いた以外は全く実施例の電池と同一条件で構成を行い、比較例 3 の電池とした。

上述の実施例の電池および比較例の電池を充放電電流100mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。その10サイクル目の充放電曲線の比較を第2図に、サイクル特性の比較を第3図に示した。なお比較例3の電池は封口する前に充放電を行ったにもかか

わらず、その後の充電時に内圧の上昇に伴って安全弁が作動し、電解液の漏液に至った。このため以後の使用は不可能となり試験を中断した。

第2図より明らかなように、黒鉛化の発達した負極材を用いた実施例の電池および比較例2の電池は450~500mAhの容量を有し、放電時の平均電圧が3.7Vと高い。一方、黒鉛化していない負極材を用いた比較例1の電池では容量が350mAhと少なく、充放電曲線の傾斜が大きく平均放電電圧も3.5Vと低くなってしまう。また第3図から明らかなように、実施例の電池ではサイクル平坦性が良好であり、500サイクル以上の充放電が可能である。一方、ニードルコークスを用いた比較例2の電池は、サイクルに伴う劣化が著しく、50サイクルで初期容量の半分以上になってしまった。この電池を100サイクル終了時に分解し、負極板を観察した結果、合剤の膨潤、はがれが目立った。一方、フリュードコークスを用いた実施例の電池を500サイクル終了時に分解したところ、負極板には目立った変化は認められなかった。第4図に本実施

例で用いたフリュードコークスの走査型電子顕微鏡写真を示す。なおギルソナイトコークス、メソカーボンマイクロビーズもこれに準じた球状の粒子から構成されている。

本実施例ではフリュードコークスを負極材に用いたが、ギルソナイトコークス、メソカーボンマイクロビーズを用いた場合でも、更にはこれらの混合物を用いた場合も同様の効果が得られた。

発明の効果

以上の説明から明らかなように、負極に易黒鉛化性の球状粒子からなる黒鉛質材料を用い、リチウム含有複合酸化物からなる正極と組み合わせる本発明による非水電解液2次電池は、高電圧、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解液2次電池を提供することができるという効果がある。

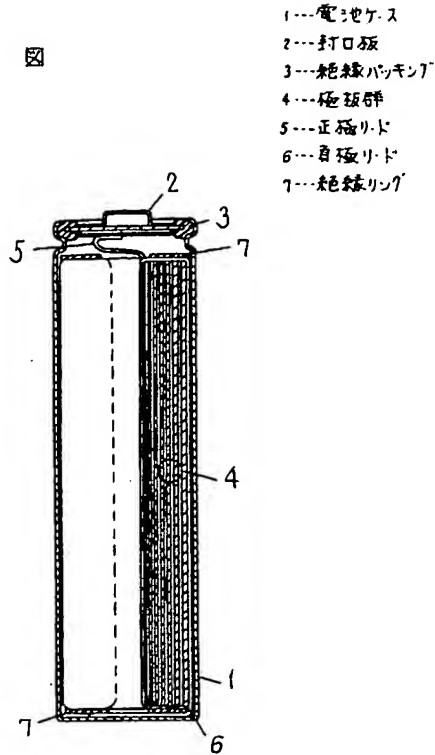
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図、第2図は10サイクル目の充放電曲線の比較を示す図、第3図はサイクル特性の比較を示

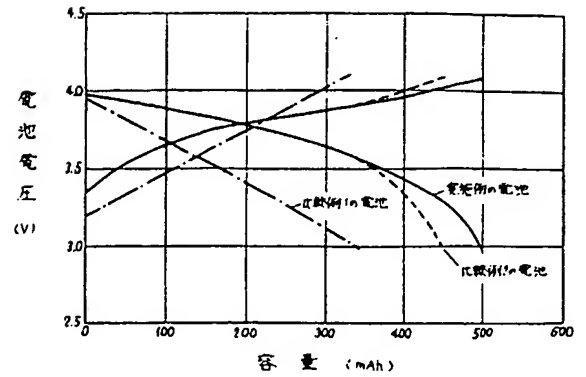
す図、第4図は球状粒子からなる黒鉛材の走査型電子顕微鏡写真を示す。

1・・・電池ケース、2・・・封口板、3・・・絶パッキング、4・・・極板群、5・・・正極リード、6・・・負極リード、7・・・絶縁リング、8・・・電池ケース、9・・・リチウム金属、10・・・電解液。
代理人の氏名 弁理士 小坂治 明 ほか2名

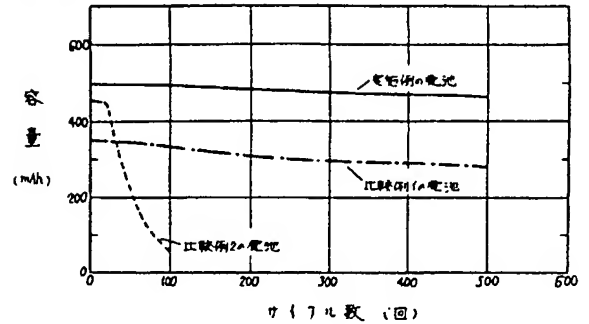
第 1 図



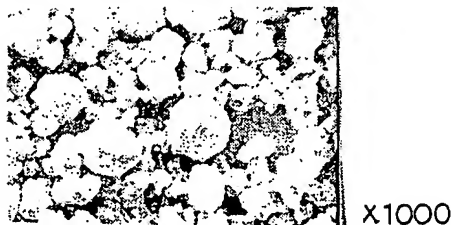
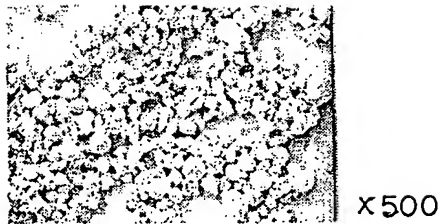
第 2 図



第 3 図



第 4 図



手続補正書(す式)

平成 2 年 12 月 14 日

特許庁長官殿

1 事件の表示

適

昭和 2 年 特許願第 233612 号
平成

2 発明の名称

非水電解液 2 次電池

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 谷井昭雄

4 代理人

〒571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏名 (7242) 弁理士 小銀治明
(ほか 2 名)
[連絡先 電話(03)434-9471 知的財産センター]

5 補正命令の日付

平成 2 年 11 月 27 日

6 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

方式書 (子)



7、補正の内容

明細書の第14頁第1行目から第2行目の「黒鉛材の……を示す。」を「黒鉛材の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。」に補正します。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-115457

(43)Date of publication of application : 16.04.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 02-233512

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1990

(72)Inventor : OZAKI YOSHIYUKI

EDA NOBUO

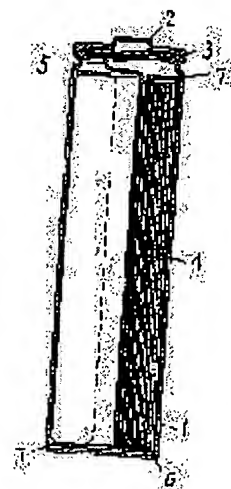
MORITA TERUYOSHI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a non-aqueous electrolyte secondary battery having high voltage, high capacity, and excellent cycle properties by using a graphite-based material consisting of spherical granules which are easy to be graphitized for negative electrode.

CONSTITUTION: A fluoro-resin-based binder is mixed with fluid coke which is easy to be graphitized by heating and the mixture is suspended in an aqueous carboxymethylcellulose solution to make a paste and the paste is applied to both sides of a steel foil and dried and then the steel is rolled to give a negative electrode plate. Next, a positive electrode plate is obtained from a suspension prepared by mixing a LiCoO_2 power, acetylene black, graphite, and a fluoro-resin-based binder and suspending the mixture in an aqueous carboxymethylcellulose solution. Then, attaching a lead, winding, storing in a battery case 1, and filling the case with an electrolyte are carried out. As a result, a non-aqueous electrolyte secondary battery with high voltage, high capacity, and excellent cycle properties is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office